



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 1/22, B01D 63/06, G01N 30/60		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08533 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01655 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1996 (30.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 33 510.4 30. August 1995 (30.08.95) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: THAMM, Dirk [DE/DE]; Wilhelmsmühlenweg 46, D-12621 Berlin (DE). (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, EE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, NO, NZ, PL, SG, SI, SK, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

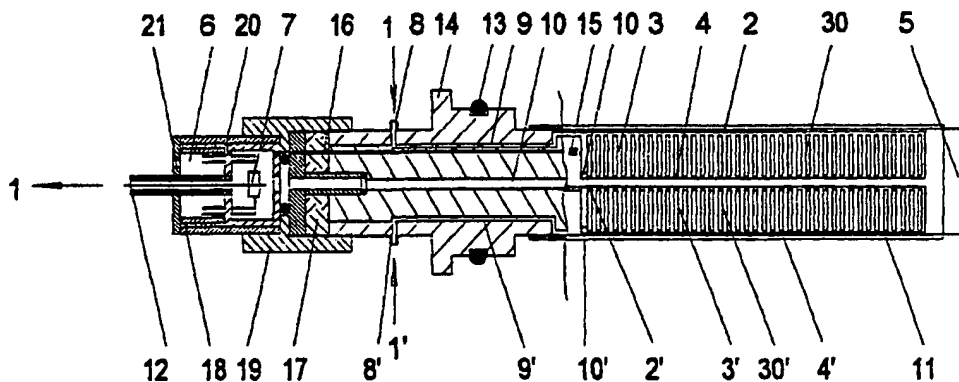
(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR THE REMOVAL AND DETERMINATION OF VOLATILE OR DISSOLVED COMPONENTS OF LIQUIDS OR GASES

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ENTNAHME UND BESTIMMUNG FLÜCHTIGER ODER GELÖSTER KOMPONENTEN IN FLÜSSIGKEITEN ODER GASEN

(57) Abstract

The invention concerns a device and a method for the removal and determination of dissolved gases or volatile components in a liquid or in a mixture of gases in order to determine their concentration. The device consists of a cylindrical main body with permeation channels in its external surface for a carrier fluid, a permeation membrane located over the channels, carrier-fluid feed and return channels and sensors and is

characterized in that the permeation channels are disposed in one or more sectors (3) on the surface of the main body (5), each sector (30) having a feed groove (2), a return groove (4) and parallel connecting channels (3) running from the feed groove (2) to the return groove (4); each sector (30) is connected by the feed groove (2) and a separate feed channel (9; 9'; etc.) to a carrier-fluid inlet (8); and each sector (30, 30') is connected by the return groove (4) and one or more return channels (10; 10'; etc.) to a carrier-fluid outlet (12).



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Entnahme und Bestimmung gelöster Gase oder flüchtiger Komponenten in einer Flüssigkeit oder einem Gasgemisch zwecks Bestimmung ihrer Konzentration. Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Grundkörper mit Permeationskanälen an seiner äußeren Oberfläche zur Aufnahme eines Trägermediums, einer darüber angeordneten Permeationsmembran, Zu- und Rückführkanälen für das Trägermedium und Meßeinrichtungen und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Permeationskanäle in einem Segment oder in mehreren Segmenten (30) an der Oberfläche des Grundkörpers (5) angeordnet sind, wobei jedes Segment (30) jeweils eine Zuführmut (2), eine Rückführmut (4) und von der Zuführmut (2) zur Rückführmut (4) zueinander parallele Verbindungskanäle (3) aufweist; jedes Segment (30) über die Zuführmut (2) und einen separaten Zuführkanal (9; 9' usw.) mit einem Trägermedieneintritt (8) verbunden ist; und jedes Segment (30, 30') über die Rückführmut (4) und einen oder mehrere Rückführkanäle (10; 10' usw.) mit einem Trägermedienaustritt (12) verbunden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Vorrichtung und Verfahren zur Entnahme und Bestimmung flüchtiger oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Entnahme und Bestimmung gelöster Gase oder flüchtiger Komponenten in einer Flüssigkeit oder einem Gasgemisch zum Zwecke der Bestimmung ihrer Konzentration. Die Vorrichtung eignet sich besonders zur Ermittlung organischer Lösungsmittel, flüchtiger Kohlenwasserstoffe, CO_2 , O_2 und ähnlicher Gase und ist deshalb einem breiten Anwendungsgebiet zugänglich. Sie gewährleistet eine kontinuierliche Entnahme zur Bestimmung der Konzentration flüchtiger und/oder gelöster Stoffe. Diese kontinuierliche Entnahme ist für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise zur Beobachtung, Bedienung und Steuerung von Produktionsprozessen oder zur Überwachung und rechtzeitigen Erkennung von Umweltbelastungen von großer Bedeutung.

Für den Stoffübergang eines gelösten Gases aus der Flüssigkeit zu einem Trägergas werden vordringlich zylinderförmige Sonden verwendet. Derartige Sonden mit zylindrischem Körper können in geschlossenen Behältern mit wechselnden Füllständen installiert werden. Sie verwenden eine schlauchförmige Zylinderoberfläche oder aber eine Zylinderstirnfläche zum Stoffaustausch. Eine solche Stirnfläche, wie sie beispielsweise in DE 36 11 596 A1 beschrieben ist, verfügt über eine kleine Austauschfläche und ist deshalb zum Nachweis geringerer Konzentrationen schlechter geeignet. Bei Sonden mit schlauchförmiger Austauschfläche wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 310 264, in der EP 0 054 537 A1 oder in der EP 0 174 417 A1 beschrieben sind, ist der Trägergaskanal gewindeförmig in den Sondenfinger eingearbeitet und mit einer permeablen Membran umspannt. Eine Querbohrung zum Sondeninneren sowie eine Sackbohrung innerhalb der Sonde sorgen für die Zuführung des angereicherten Trägergases zu einem Analysator. Nachteilig bei den in der EP 0 054 537 A1 oder in der EP 0 174 417 A1 beschriebenen Sonden sind der komplizierte Aufbau und die damit verbundene Störanfälligkeit, die Anordnung des

Sensors in der Sonde und der lange Transportweg des Trägergases durch einen einzigen Permeationskanal. Letzteres ist mit einem vergleichsweise großen Trägergasvolumen und relativ langen Verweilzeiten des Trägergases in der Sonde verbunden.

5 Meßvorrichtungen mit einem außen angeordneten, spiralg geformten Membranschlauch sind aus der US 5 317 932 und der WO 93/16790 A1 bekannt.

10 Weiterhin ist in der US 4 240 912 eine mit einer Membran überzogene Meßvorrichtung beschrieben, bei der die darunter liegenden Permeationskanäle an der Spitze spiralg angeordnet sind.

15 Herkömmliche Sonden sind für einen zu messenden Konzentrationsbereich konzipiert. Für Messungen in anderen Konzentrationsbereichen muß die Sonde umkonstruiert werden, um eine Anpassung der Arbeitsbereiche der Sonde und des Sensors zu erreichen, denn die zur Messung effektiv genutzte Membranfläche ist konstant und durch die Konstruktion vorgegeben. Herkömmliche Sonden können normalerweise nicht in wechselnden Konzentrationsbereichen eingesetzt werden.

20 Eine Methode zur Anpassung der Konzentration der Substanz im Trägergas besteht in der Verdünnung der Meßkomponenten vor deren Messung im Sensor durch einen Trägergas-Bypaß wie er aus dem Stand der Technik bekannt ist (Mandenius, C. F., Holst, O.: Monitoring of ethanol in production of baker's yeast using an improvedment membrane gas sensor. Acta Chemica Scandinavica, 25 B37 (1983), Nr.8, S. 746-748).

30 Ein Problem herkömmlicher Sonden ist deren Meßwertverfälschung bei Änderungen der Flüssigkeitstemperatur. Die starke Temperaturabhängigkeit betrifft den Stoffübergang durch die Membran und die Kennlinie des Sensors. Eine Temperaturänderung von beispielsweise 25°C auf 35°C bei einer Flüssigkeitskonzentration von 1 Vol% Ethanol in Wasser verändert den Stoffübergang an einer Silicon-Membran bereits um etwa 75%. Der zweite Effekt - die starke Temperaturabhängigkeit der Sensoren - wird 35 am Beispiel der Kennlinie oft verwendeter Zinndioxid (SnO_2) Halbleiter-Gassensoren in Fig. 2 dargestellt: Die Kennlinie des Sensors verschiebt sich durch Temperaturerhöhung hin zu niedrigeren Widerständen (kleinerem Meßbereich). Falls der Sensor wie

in der EP 0 054 537 A1 oder in der EP 0 174 417 A1 im Innern der Sonde angeordnet ist, überlagern sich beide Effekte: Eine Temperaturerhöhung in der Flüssigkeit vergrößert zunächst den Stoffübergang durch die Membran (Konzentrationserhöhung im Trägergas). In dem Maße, in dem durch Wärmeaufnahme die Temperatur der Sonde erhöht wird, verschiebt sich auch die Sensorkennlinie. Durch die zeitversetzte Wirkung auf Stoffübergang und Sensor ergibt sich ein komplizierter dynamischer Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung in der Flüssigkeit und dem Meßergebnis. Herkömmliche Sonden berücksichtigen nicht die zeitversetzte Teilwirkung der Temperaturänderung der Flüssigkeit auf die Membran und den Sensor, da nur extern die augenblickliche Flüssigkeitstemperatur und nicht die unmittelbare Membrantemperatur und die Sensortemperatur bei der Temperaturkompensation des Meßergebnisses berücksichtigt wird. Herkömmliche Sonden sind somit nur für ein eingeschwungenes Temperaturniveau einsetzbar. In Phasen der Temperaturschwankungen der Flüssigkeit treten erhebliche Meßfehler auf. In der DE 36 11 596 A1 werden zwei Temperatursensoren zur Regelung der Sondentemperatur (hier Permistor) und zur Temperaturregelung der beheizbaren Membran eingesetzt. Dies ist relativ aufwendig, komplex und somit nicht kostengünstig.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Entnahme und Bestimmung flüchtiger und/oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen anzugeben, welche bei kurzen Ansprechzeiten in einem breiten Einsatzgebiet anwendbar, für verschiedene Einsatzfälle konfigurierbar und zum Nachweis einer oder mehrere Komponenten in verschiedenen Konzentrations-Meßbereichen geeignet ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Bestimmung flüchtiger oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen, bestehend aus einem zylindrischen Grundkörper mit Permeationskanälen an seiner äußeren Oberfläche zur Aufnahme eines Trägermediums, einer über den Permeationskanälen angeordneten Permeationsmembran, Zu- und Rückführkanälen für das Trägermedium und Meßeinrichtungen, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Permeationskanäle in einem Segment oder in mehreren Segmenten 30;30' an der Oberfläche des Grundkörpers 5 angeordnet

sind, wobei jedes Segment 30;30' jeweils eine Zuführnut 2;2', eine Rückführnut 4;4' und von der Zuführnut 2;2' zur Rückführnut 4;4' zueinander parallele Verbindungskanäle 3;3' aufweist; jedes Segment 30;30' über die Zuführnut 2;2' und einen separaten Zuführkanal 9;9' mit einem Trägermedieneintritt 8;8' verbunden ist; und jedes Segment 30;30' über die Rückführnut 4;4' und einen oder mehrere Rückführkanäle 10;10' mit einem Trägermedienaustritt 12;12' verbunden ist.

Die wiederholte Angabe der Bezugszeichen, z.B. 30;30' bedeutet, daß wenigstens eines dieser Mittel vorhanden ist, aber auch mehrere vorhanden sein können.

Für den Fall, daß vorzugsweise mehrere Segmente 30;30' vorhanden sind, können diese zuschaltbar und abschaltbar sein und bilden damit eine stufenweise einstellbare Permeationsfläche.

Im Grundkörper können zur Verdünnung des Trägermediums, das mit den zu bestimmenden Komponenten angereichert ist, Temperierkanäle 22 mit einem durch Stelleinrichtungen 23;24 einstellbaren Trägermedien-Bypass angeordnet sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung enthält einen ersten Temperatursensor 15 direkt unter der Permeationsmembran 11, jedoch räumlich getrennt vom Sensor 7. Dieser Temperatursensor mißt die Temperatur der Permeationsmembran.

In Verbindung mit einem Rückführkanal 10;10' ist der Sensor 7 zum quantitativen Konzentrationsnachweis der zu bestimmenden Komponenten angeordnet.

Ein zweiter Temperatursensor 20 ist zur Erfassung der Temperatur der Umgebung des Sensors 7 vorhanden.

Eine Heizung 18 ist zur Regelung der Temperatur der Umgebung des Sensors 7 vorhanden.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Vorrichtung besteht darin, daß die Summe der Querschnitte der Verbindungsnuten 3 dem Querschnitt der Zuführungsnut 2 oder der Rückführungsnut 4 entspricht.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Meß- und Entnahmevorrichtung ist weniger kompliziert als beim Stand der Technik. Die Entnahmevorrichtung ist daher weniger stör anfällig und weniger kostenintensiv als herkömmliche Sonden. Eine höhere Wirtschaft-

lichkeit ist durch die Verringerung des Trägermedienverbrauchs bei vergleichbarer Membranfläche gegeben, wobei bessere dynamische Ansprech Eigenschaften durch eine geringere Verweilzeit des Trägermediums in der Sonde zu verzeichnen sind, bei der auch in
5 Phasen mit Temperaturschwankungen des Meßmediums korrekte Meßwerte ermittelt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht der Sondenkörper aus einem Grundkörper, dem zylinderförmigem Bauteil mit Flansch. Der Grundkörper verfügt dabei über außenseitig scheitelförmig verlaufende, mit einem oder mehreren Zuführnuten und
10 einem oder mehreren Rückführnuten versehene Permeationskanäle zur Aufnahme des Trägermediums.

Unter einer scheitelförmigen Führung der Permeationskanäle versteht man die Einspeisung des Trägermediums in eine Zuführn
15 nut, seine Verteilung auf kamm-artig ein- oder beidseitig von der Zuführnut abgehende zueinander parallele Permeationskanäle, die in die jeweiligen Rückführnuten münden. Dies kann eine Nut sein oder auch zwei Nuten bei kamm-artig beidseitig abgehenden Permeationskanälen. Von dort aus erfolgt der Rücktransport des
20 Trägermediums. Die Permeationskanäle können dabei von einer oder beiden Seiten in die Rückführnut münden.

Die Begriffe "Permeationskanäle" und "Verbindungskanäle" werden im Text synonym verwendet.

Die Vorrichtung kann weiterhin mit einem Temperatursensor zur rechnerischen Temperaturkompensation des Membran-Stoffüber
25 gangs ausgestattet sein. Dieser Sensor kann mehrfach vorhanden sein. Die Permeationskanäle und der Temperatursensor sind durch eine selektiv wirkende Permeationsmembran abgedeckt. Die Permeationskanäle werden über Zuführkanäle mit dem Trägermedium
30 versorgt. Die Entsorgung der Permeationskanäle erfolgt über die Rückführkanäle zum Trägermedienaustritt. Das angereicherte Trägermedium kann durch im Sondenkörper verlaufende Temperierkanäle mit einem einstellbaren Trägermedien-Bypaß verdünnt werden. Das mit der oder den Meßkomponenten angereicherte Trägermedium
35 kann zu einem am Sondenkopf wärmeisoliert zum Grundkörper installierten Sensorträger mit temperaturstabilisiertem Sensor zwecks quantitativem Konzentrationsnachweis geführt werden.

Es ist im Falle geringerer Konzentrationen der angerei-

cherten Substanz von Vorteil, wenn der Trägermedien-Bypaß mit Temperierkanälen entfällt und/oder jeweils nur eine Zulaufnut und eine Rückführnut verwendet wird.

5 Vorteilhafterweise verfügt der Grundkörper an seinem Fuß-
ende über eine Gewindebohrung oder einen Gewindestift, über die
bzw. den ein Stopfen am Grundkörper montiert werden kann. Der
Stopfen ist gegenüber dem Stutzen arretiert, z.B. durch einen
Stift, der durch Stutzen und Stopfen geführt ist und der den
10 Stopfen bei An- bzw. Abschrauben des Grundkörpers fixiert und
somit gegen Verdrehen schützt. Um den Austritt von Flüssigkeit
bei Sondeninstallation in einem Behälter zu verhindern, verfügt
entweder der Behälterstutzen über eine Abdichtung, z.B. einen
O-Ring, oder Stopfen und Grundkörper sind mit einer Abdichtung,
z.B. einem O-Ring, ausgestattet.

15 Darüber hinaus ist von Vorteil, wenn der Grundkörper über
der Permeationsmembran und über der im Bedarfsfall installier-
ten Schutzmembran eine mit Öffnungen versehene Schutzhülle auf-
weist und diese beispielsweise mittels Gewinde am Grundkörper
in einem solchen Abstand installiert ist, daß unter der Schutz-
20 hülle genügend Abstand zum Zirkulieren des Meßmediums verbleibt
und zwischen äußerer Schutzhülle, Grundkörper und Stopfen eine
plane Oberfläche entsteht.

 Durch die erfindungsgemäße scheitelförmige und im wesent-
lichen parallel Anordnung der Permeationskanäle wird eine Ver-
25 ringerung des Trägermedienvolumens und Verkleinerung der Ver-
weilzeit bei gleichzeitiger Beibehaltung der Stoffübergangsflä-
che erreicht. Im Gegensatz zu einer nach dem Stand der Technik
gewindeförmigen Trägermedienführung erlaubt die scheitelförmige
Trägermedienführung eine Aufteilung des Trägermedienstroms auf
30 viele parallel verlaufende Permeationskanäle. Durch Anzahl und
Querschnitt der Permeationskanäle können Trägermedienvolumen
und Verweilzeit bei vergleichbarer Membranfläche so reduziert
werden, daß insgesamt ein günstigeres dynamisches Verhalten
erzielt wird.

35 In der vorteilhaft weitergebildeten Vorrichtung wird die
Überlagerung der Temperaturabhängigkeiten von Membran und Sen-
sor dadurch ausgeschlossen, daß der Sensor am Kopfbende der Son-
de, wärmeisoliert von der Sonde, angeordnet und seine Umge-

5 bungstemperatur durch eine Temperaturregelung stabilisiert wird. Weiterhin wird die Temperatur direkt unter der Permeationsmembran durch einen integrierten Temperatursensor gemessen. Die Anordnung des Temperatursensors unter der Permeationsmembran ermöglicht die Messung direkt an der Membran. Der Temperatursensor ist für einen Austausch zugänglich, wobei lediglich die Permeationsmembran zu entfernen und dann wieder neu zu installieren ist. Die Temperaturabhängigkeit des Membran-Stoffübergangs kann extern rechnerisch, z.B. durch einen Computer, 10 oder direkt am Sensor durch eine elektronische Kompensationsschaltung ausgeglichen werden. Die Kenntnis des Temperatur-Zeitverhaltens des Membran-Stoffübergangs erlaubt eine dynamische (zeitabhängige) Kompensation ohne Störung durch Überlagerung des Sensor-Einflusses.

15 Wenn mehrere Sensoren vorhanden sind, können jeweils auch mehrere Temperatursensoren vorhanden sein.

20 Für den Fall konstanter Flüssigkeitstemperaturen können der Temperatursensor an der Permeationsmembran und die rechnerische Temperaturkompensation und/oder elektronische Kompensationsschaltung entfallen.

25 Neben der Sensor-Umgebungstemperatur wirkt die Temperatur des Trägergases auf die Arbeitsweise des Sensors. Der eingehende Trägergasstrom ist wesentlich kälter als die Sensor-Oberfläche und führt zu einer Abkühlung derselben. Kleinere Schwankungen der Trägergas-Temperatur kann der Sensor kompensieren. Überschreitet die Trägergas-Temperatur aber einen gewissen Betrag, so ist ein Temperieren des Trägergases auf Arbeitstemperatur notwendig, um eine Verschiebung des Sensor-Arbeitspunktes zu vermeiden.

30 Es ist somit günstig, zwischen Sonde und Sensor eine Temperierstufe zum Einstellen der Arbeitstemperatur des Trägermediums zu installieren. Im Falle veränderlicher Flüssigkeitstemperaturen kann die Temperierstufe mit einem Temperatursensor als Geber für einen Regelkreis zur Einstellung der Trägermedium-Arbeitstemperatur ausgestattet sein. Auch der Temperatursensor an der Permeationsmembran kann als solcher Geber verwendet werden. Wird das Trägermedium in der Temperierstufe stark abgekühlt, kann eine drohende Kondensatbildung durch eine Trä-

germedien-Trocknung am Ausgang der Temperierstufe verhindert werden.

Liegt die Temperatur des zu messenden Mediums konstant im Bereich der Trägermedien-Arbeitstemperatur, so kann die Temperierstufe entfallen. Ist die Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen konstant, so können Regelkreis und Temperatursensor entfallen. Wird das Trägermedium in der Temperierstufe nicht abgekühlt, so kann die Trocknungsstufe entfallen, da keine Gefahr einer Kondensatbildung besteht.

Da bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung die wirksame Permeationsfläche variabel ist, ist es möglich immer im empfindlichen Teil der Sensorkennlinie zu arbeiten. Die variable Fläche wird dadurch erreicht, daß mehrere Flächensegmente (Permeationssegmente) auf der zylindrischen Oberfläche der Vorrichtung, speziell des Sondenfingers angeordnet werden. Ein Permeationssegment ist somit ein Teil der zylindrischen Mantelfläche auf dem Sondenkörper, der jeweils eine Zuführ- und eine Rückführnut sowie die zwischen beiden verlaufenden Permeationskanäle umfaßt, durch Zuführ- und Rückführkanal mit Trägermedium verbunden bzw. entsorgt und durch die Permeationsmembran abgedeckt und dadurch vom Nachweismedium getrennt wird.

Die Segmente werden getrennt mit Trägergas versorgt. Ihre Rückführkanäle werden im Sondeninneren gemeinsam dem Sensor zugeleitet. Die Segmente können bei Bedarf von außen über das Trägergas "zugeschaltet" bzw. "abgeschaltet" werden und führen so zu einer im laufenden Betrieb stufenweise einstellbaren Permeationsfläche.

Durch geschickte Wahl des Verdünnungsverhältnisses kann über einen größeren Meßbereich die hohe Empfindlichkeit des Sensors im unteren Konzentrationsbereich genutzt werden. Das Verdünnungsverhältnis geht in die Sonden-Eichung ein. Dazu muß das Bypass-Trägergas konstant über die gleiche Temperatur wie das mit den Meßkomponenten angereicherte Trägergas verfügen, um Konzentrationsänderungen durch Mischen bei unterschiedlichen Temperaturen zu vermeiden. Dazu wird das Bypass-Medium im Innern der Sonde über einen Temperierkanal auf gleiche Temperatur gebracht.

Der Temperierkanal kann in verschiedenen Formen ausgeführt

sein. Bei geringer Differenz zwischen Temperatur des Trägergases und Temperatur der Flüssigkeit (mit Meßkomponente) reichen zwei Sackbohrungen ins Sondeninnere aus, die mit einer Querbohrung verbunden sind. Höhere Temperaturdifferenzen erfordern
5 eine größere Wärmeübergangsfläche, so daß eine Führung des Temperierkanals direkt unter der Sondenoberfläche ebenfalls scheitelförmig oder klassisch gewindeförmig notwendig wird. Wie weiter oben beschrieben, ist der scheitelförmigen Temperierkanal wegen kleinerem Volumen bei gleicher Wärmetauscherfläche zu be-
10 vorzuziehen. In jedem Fall muß ein stabiles Gleichgewicht zwischen Meßgasdurchfluß und Bypassgasdurchfluß vorhanden sein. Beide Kanäle können über Stelleinrichtungen zu Einstellung des Trägermediendurchflusses verfügen, beispielsweise über Regulierschrauben mit Durchbohrung. Der Gasdurchfluß kann bei Bedarf
15 vollständig unterbrochen werden. Die getrennte Einspeisung unterschiedlicher Volumenströme an Bypass- und Trägergas von Außen ist ebenfalls eine praktikable Lösung. Durch Verstellen des Mischverhältnisses erfolgt somit eine Meßbereichsanpassung für die Vorrichtung.

20 Im speziellen Anwendungsfall kann es von Vorteil sein, die Permeationsmembran gegen aggressive Medien mittels einer selektiven schlauchförmigen Schutzmembran zu schützen und mittels Festdrehens des Stopfens an ihren Stirnflächen abzudichten, soweit diese nicht durch ihr Aufbringen auf die Permeationsmembran bereits über einen festen Sitz verfügt. Als Beispiel sei
25 hier die Ethanol-Konzentrationsmessung bei der Essigsäureherstellung genannt.

Die Vorrichtung kann zur Anreicherung eines Trägergases mit flüchtigen Komponenten benutzt werden, das anschließend
30 nach Präparation des Gasstromes einem externen Analysator zugeführt wird. Beispiele hierfür seien Flammenionisationsdetektoren, Massenspektrometer oder Gaschromatographen. Die Vorrichtung wird dann ausschließlich zur Probenahme verwendet. Sie ist dann nicht mit einem Sensor ausgestattet. Durch geschickte Wahl
35 der Permeationsmembran und des Sensors kann die Vorrichtung auch zur Bestimmung von Komponentenkonzentrationen in Gasgemischen eingesetzt werden.

In einem breiten Anwendungsgebiet ist es von Vorteil,

mehrere gelöste und/oder flüchtige Komponenten gleichzeitig mit einer Vorrichtung zu bestimmen, beispielsweise die Gelöst- O_2 und die Gelöst- CO_2 Konzentration in der Fermentationstechnologie. Dazu können mehrere Sensoren in Reihe in den gemeinsamen Rückführkanal eines oder mehrere Segmente mit oder ohne Bypaß angeordnet werden. Die Anordnung der Sensoren kann unmittelbar am Sondenkopf oder extern erfolgen. Dies kann für einige spezielle Anwendungen zulässig sein, jedoch ist hier nachteilig, daß die Membran, die Fläche, die Trägergasart und der Trägergasstrom für mehrere Analysatoren gleichzeitig zu optimieren sind.

Werden die Rückführkanäle einzelner Segmente getrennt aus dem Sondenkörper geführt, können die Permeationsfläche und der Trägergasstrom für die einzelnen Analysatoren individuell optimiert werden. Das Aufbringen verschiedenartiger Membranen für jedes Segment ist möglich. Die Segmente können mit unterschiedlichen Trägermedien betrieben werden. Die Sensoren können wiederum am Sondenkopf oder extern montiert werden. Bei der Anordnung am Sondenkopf sind Sensorträger von Vorteil, die eine kreisringförmige oder rechteckige Grundfläche mit einer Aussparung in der Mitte aufweisen. Beispielsweise können auf einem kreisringförmigen Sensorträger um die Aussparung mehrere Sensoren angeordnet werden. Die Aussparung in der Mitte bleibt für die Zuführkanäle zu den Permeationssegmenten frei. Die gleiche Aussparung erlaubt die Führung der Rückführkanäle von den Permeationssegmenten zu den Sensoren. Zuführ- und Rückführkanäle können aus flexiblem Kunststoff sein um so eine gute Handhabbarkeit der Permeationssonde zu erreichen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung einer Vorrichtung mit mehreren Sensoren besteht in der Verwendung unterschiedlicher Permeationsmembranen für die einzelnen Segmente, wobei sich die Membranen hinsichtlich der Parameter des Stoffdurchgangs für die einzelnen gelösten und/oder flüchtigen Komponenten oder Gase unterscheiden. Dadurch kann eine selektive Entnahme der zu messenden Komponenten erzielt werden die vorteilhaft für die Anpassung an die Sensoreigenschaften ist (Erhöhung der meßbaren Konzentration, Ausschluß von Überlagerungseffekten).

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bestimmung flüchtiger oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen durch Kontaktieren eines Gases oder einer Flüssigkeit mit einer Vorrichtung, die an ihrer Außenseite eine Permeationsmembran mit darunter liegenden Permeationskanälen aufweist und die dadurch gekennzeichnet, daß in einem Grundkörper 5 der Vorrichtung ein Trägermedium 1 über einen Trägermedium-eintritt 8 zu einem oder mehreren Segmenten 30 über jeweils separate Zuführungen geleitet wird, und innerhalb der Segmente 10 30 eine Zuführnut 2, Verbindungskanäle 3 und eine Rückführnut 4 passiert, wobei die Verbindungskanäle 3 zueinander parallel und unter der Permeationsmembran angeordnet sind; und

daß die flüchtigen oder gelösten Komponenten enthaltende Trägermedium 1 aus der Rückführnut 4 über einen im Grundkörper 5 15 angeordneten Rückführkanal 10 einem temperaturstabilisierten Sensor für den quantitativen Konzentrationsnachweis zugeführt wird.

Für den Fall, daß das Trägermedium 1 zu mehreren Segmenten 30; 30' geleitet wird, erfolgt die Trägermediumzufuhr entsprechend dem Bedarf an Permeationsfläche durch Zuführung über 20 den für jedes Segment separaten Zuführkanal 8, 8' usw.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß das Trägermedium 1 zu mehreren Segmenten 30; 30' usw. über den für jedes Segment separaten Zuführkanal 8, 8' usw. zugeleitet und 25 über den für jedes Segment separaten Rückführkanal 10; 10' usw. abgeleitet wird und dabei die Meßwerte an einem oder mehreren Sensoren (7) oder an separaten Analysatoren außerhalb der Vorrichtung genommen werden.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß das Trägermedium (1) mehreren Segmenten zugeleitet wird, die sich unter verschiedenen Permeationsmembranen befinden, deren Stoffdurchgangparameter unterschiedlich sind. 30

Die Vorrichtung wird in der Folge anhand von Ausführungsbeispielen mit Hilfe der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen: 35

Fig.1 die Oberfläche des Grundkörpers der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Permeationskanälen in perspektivischer Darstellung,

5 Fig. 2 die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie eines SnO_2 -Sensors nach dem Stand der Technik,

Fig. 3 eine Schnittansicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit mehreren Segmenten der Permeationsfläche,

Fig. 4 eine weitere Schnittansicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit nur einem Segment der Permeationsfläche,

10 Fig. 5 ein Fließbild der Erfindung, bei dem mehrere Segmente mit mehreren Sensoren verbunden sind.

In Fig. 1 ist die abgerollte zylindrische Oberfläche des Sondenkörpers schematisch dargestellt. Das Trägergas 1 wird über eine Zuführnut 2 auf viele parallel angeordnete Permeationskanälen 3 aufgeteilt und dann über eine Rückführnut 4 einem Analysator zugeführt. Während Zuführnut 2 und Rückführnut 4 über ähnlich dimensionierte Querschnitte wie herkömmliche Sonden verfügen, ermöglicht die parallele Führung des Trägergases eine erhebliche Reduzierung der Querschnittsfläche der einzelnen Permeationskanäle 3. Die Summe der Querschnitte der einzelnen Permeationskanäle 3 kann beispielsweise dem Querschnitt der Zulaufnut 2 oder Ablaufnut 4 entsprechen, um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit zu erzeugen. Die effektive Permeationsfläche für den Stoffübergang bleibt erhalten. Das darunter
15 befindliche Trägergasvolumen ist erheblich geringer. Die Verweilzeit wird reduziert, der Trägergasstrom kann ggf. verringert werden. Der Sondenkörper ist durch einfache Oberflächenbearbeitung zu fertigen und kann über geringere Abmaße verfügen, falls dies die benötigte Austauschfläche erlaubt. Der einfache Aufbau der Sonde hat eine geringere Störanfälligkeit zur Folge.
20
25
30

Zum Vergleich sind in Tab. 1 zwei handelsübliche gewindeförmige Sonden (Vergleichsbeispiel 1 und 2) zwei scheitelförmigen erfindungsgemäßen Sonden (Beispiel 1 und 2) gegenübergestellt werden. Bei gleichen Außenabmaßen des Sondenfingers verfügen sie über gleiche Brutto-Permeationsflächen. Gegenüber der
35 scheitelförmigen Sonde fehlen bei der gewindeförmigen Sonde die

Zuführ- und Rückführnute, da hier der Zuführkanal direkt in den Permeationskanal mündet bzw. der Rückführkanal direkt von Permeationskanal abgeht. Der gewindeförmige Sondentyp hat einen einzigen Permeationskanal, der sich über die gesamte Permeationsfläche erstreckt. Die scheitelförmige Sonde verfügt über viele parallele und gleichlange Permeationskanäle. In der Tab. 1 wird, ideale Strömungsverhältnisse ohne Reibung vorausgesetzt, für den scheitelförmigen Sondentyp die Summe der Querschnitte der parallelen Permeationskanäle dem Querschnitt der Zuführnute gleichgesetzt. Somit verfügt beispielsweise jeder der 100 Permeationskanäle der Vergleichssonde 1 (Beispiel 1) bei einer Kanalbreite von 0,25 mm und einer Kanaltiefe von 0,08 mm über eine Querschnittsfläche von 0,01 mm².

Aus Tab.1 wird ersichtlich, daß durch die scheitelförmige Anordnung der Permeationskanäle bei gleicher Permeationsfläche und gleichem Trägergasstrom je nach Sondenbauart ein Reduzierung des Trägergasvolumens im Permeationssegment und der Verweilzeit auf 5% bis 10% bei den in der Tabelle angegebenen und angenommenen Sondenmaßen möglich wird.

Da in der scheitelförmigen Sonde bei gleicher Permeationsfläche durch das geringere Trägergasvolumen ein schnellerer Konzentrationsausgleich an den Nachweiskomponenten stattfindet, kann die Permeationsfläche reduziert und somit die Baugröße des Sondenfingers verringert werden. Dies kommt wiederum den dynamischen Ansprecheigenschaften der scheitelförmigen Sonde zugute. Somit können bereits bei Anwendung der scheitelförmigen Permeationskanalführung auf nur einem Segment signifikante Vorteile gegenüber dem Stand der Technik erreicht werden.

		Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 2
		Handelsübliche gewindeförmige Sonde 1	Vergleichbare scheitelförmige Sonde 1	Handelsübliche gewindeförmige Sonde 2	Vergleichbare scheitelförmige Sonde 2
Permeations- fläche	Außen- durchmesser	22,5	22,5	17	17
	Länge	50	50	50	50
	Fläche	3.532,5	3.532,5	2.669,0	2.669,0
Permeations- segment	Querschnitt	1	1	0,7	0,7
	Querschnitt	-	1	-	0,7
	Länge	-	50	-	50
	Querschnitt	1	Summe aller Querschnitte: 1	0,7	Summe aller Querschnitte: 0,7
	Windungen Anzahl	34	-	24	-
	Länge	2.402,1	70,65	1.281,12	53,38
	Querschnitt	-	1	-	0,7
	Länge	-	50	-	50
	Querschnitt	1	1	0,7	0,7
Trärgas- Volumen im Segment	Gesamtlänge	2.402,1	50+50+70,65 =170,65	1.281,12	50+50+53,38 =153,38
	Querschnitt	1	1	0,7	0,7
	Volumen	2.402,1	170,65	896,78	107,37
Verweilszeit im Segment bei ei- nem Träger- gasstrom von 20 ml/min	(Bei scheitel- förmiger Sonde: mit- lere Verweilszeit)	72	(mittlere Länge von 120,65)	26,9	(mittlere Länge von 103,38)

Tabelle 1: Vergleich zweier handelsüblicher gewindeförmiger Sonden mit vergleichbaren scheitelförmigen Sonden.

In Fig. 3 ist eine Vorrichtung mit einer im laufenden Betrieb stufenweise einstellbaren Permeationsfläche skizziert. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem zylinderförmigem Grundkörper 5 einem Sensorträger 6 und einem Sensor 7. Durch die Trägergaseintritte 8, 8' wird das Trägergas 1, 1' über die Zuführkanäle 9, 9' die Zuführnuten 2, 2' den Permeationskanälen 3, die Rückführnuten 4, 4' die Rückführkanäle 10, 10' zum Sondenkopf geführt. Dabei wird das Trägergas 1, 1' über die Permeationsmembran 11, welche über dem Grundkörper 5 installiert ist, mit der in der Flüssigkeit gelösten Komponente angereichert. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel werden vier Membransegmente 30, 30' verwendet. Sie werden einzeln über die Trägermedieneintritte 8, 8' gespeist. Die Segmente umfassen jeweils 25% der Permeationsfläche. Das mit Substanz angereicherte Trägergas wird in den Rückführkanälen 10, 10' gesammelt, im Sensor 7 quantitativ nachgewiesen und dem Trägermedienaustritt 12 zugeleitet.

Über die Abdichtung 13 und den Flansch 14 kann die Vorrichtung mittels Überwurfmutter in einem Behälter oder anderem Ausrüstungsteil installiert werden. Zum Schutz der Permeationsmembran 11 kann bei Bedarf eine schlauchförmige, ebenfalls permeable Schutzmembran (nicht dargestellt) sowie eine mit Durchtrittsöffnungen versehene Schutzhülse (nicht dargestellt) über der Permeationsmembran 11 installiert werden. Der Temperatursensor 15 ist direkt unter der Membran installiert. Seine Meßleitungen werden durch den Kanal 16 nach außen geführt. Die Membran-Temperaturmessung wird zur externen Korrektur des temperaturabhängigen Stoffübergangs verwendet. Sensorträger 6 und Sensor 7 sind unter einer Heizung 18 mit der Verschraubung 19 am Grundkörper 5 verschraubt und durch eine Wärmeisolationsschicht 17 von diesem getrennt. Der Temperatursensor 20 erfaßt die Sensor-Umgebungstemperatur und dient als Geber für die Regelung der Sensor-Umgebungstemperatur durch die Heizung 18. Die Heizung 18 dient zur Temperaturerhöhung, wenn die Sensor-Umgebungstemperatur unterhalb der Solltemperatur liegt. Der zylindrische Teil der Verschraubung 19 dient zur Abgabe von Wärme, falls die Sensor-Umgebungstemperatur größer als die Solltemperatur ist. Die Solltemperatur muß in diesem Falle über der Um-

gebungstemperatur der Sonde liegen, um den Kühleffekt zu ermöglichen. Die Meß- und Heizleitungen werden am Meßleitungsaus-
tritt 21 aus der Sonde geführt.

5 Der Grundkörper 5 verfügt am Fußende über eine Gewindebohrung oder einen Gewindestift (nicht dargestellt). Bei Bedarf kann daran einen Stopfen mit Abdichtung installiert werden, um den Behälter befüllen zu können, während sich die Sonde in her-
ausgezogener Position befindet.

10 In Fig. 4 ist eine Vorrichtung mit Trägergas-Bypass und Sensor dargestellt, bei der nur ein Permeationsflächensegment 30 vorhanden ist. Durch den Trägergaseintritt 8 wird das Trägergas 1 über den Zuführkanal 9, die Zuführnut 2, die parallel angeordneten Permeationskanälen 3, die Rückführnut 4, den Rück-
führkanal 10 und die Regulierschraube 24 in den Mischraum 25
15 geführt. Dabei wird das Trägergas 1 über die Membran 11 mit Nachweissubstanz angereichert. Dabei strömt ein Teil des Trägergases 1 im Zuführkanal 9 über die Temperierkanäle 22 und die Regulierschraube 23 im Bypass zum Mischraum 25. Dieser Bypass
20 wird nicht mit Nachweissubstanz angereichert. Das aus dem Mischraum 25 zum Sensor strömende Trägergas hat also insgesamt eine geringere Konzentration an Nachweissubstanz und erlaubt das Betreiben des Sensors im empfindlicheren Bereich der Sen-
sorkennlinie.

25 Aus Fig. 5 ist als Fließbild beispielhaft zu entnehmen, wie bei der Erfindung mehrere Segmente mit mehreren Sensoren verbunden sind.

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Vorrichtung zur Bestimmung flüchtiger oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen, bestehend aus einem zylindrischen Grundkörper mit Permeationskanälen an seiner äußeren Oberfläche zur Aufnahme eines Trägermediums, einer über den Permeationskanälen angeordneten Permeationsmembran, Zu- und Rückführkanälen für das Trägermedium und Meßeinrichtungen, da-
10 durch gekennzeichnet, daß
die Permeationskanäle in einem Segment oder in mehreren Segmenten (30;30') an der Oberfläche des Grundkörpers (5) angeordnet sind, wobei jedes Segment (30;30') jeweils eine Zuführnut (2;2'), eine Rückführnut (4;4') und von der Zuführnut (2;2')
15 zur Rückführnut (4;4') zueinander parallele Verbindungskanäle (3;3') aufweist;
jedes Segment (30;30') über die Zuführnut (2;2) und einen separaten Zuführkanal (9;9') mit einem Trägermedieneintritt (8;8') verbunden ist; und jedes Segment (30, 30') über die Rückführnut (4;4') und einen oder mehrere Rückführkanäle (10;10') mit einem Trägermedienaustritt (12;12') verbunden ist.
20
- 25 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei mehrere Segmente (30;30') vorhanden sind, die zuschaltbar und abschaltbar sind und eine stufenweise einstellbare Permeationsfläche bilden.
- 30 3. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei im Grundkörper (5) zur Verdünnung des Trägermediums (1), das mit den zu bestimmenden Komponenten angereichert ist, Temperierkanäle (22) mit einem durch Stelleinrichtungen (23; 24) einstellbaren Trägermedien-Bypass angeordnet sind.
- 35 4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei ein erster Temperatursensor (15) direkt unter der Permeationsmembran (11) angeordnet ist, jedoch räumlich getrennt von den Konzentrationsmeßeinrichtungen wie dem oder den Sensor(en) (7) angeordnet ist.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in Verbindung mit einem Rückführkanal (10, 10') der Sensor (7) zum quantitativen Konzentrationsnachweis der zu bestimmenden Komponenten angeordnet ist.

5

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei ein zweiter Temperatursensor (20) zur Erfassung der Temperatur der Umgebung des Sensors (7) vorhanden ist.

10

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, wobei eine Heizung (18) zur Regelung der Temperatur der Umgebung des Sensors (7) vorhanden ist.

15

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Querschnitte der Verbindungsnuten (3) dem Querschnitt der Zuführungsnut (2) oder der Rückführungsnut (4) entspricht.

20

9. Verfahren zur Bestimmung flüchtiger oder gelöster Komponenten in Flüssigkeiten oder Gasen durch Kontaktieren eines Gases oder einer Flüssigkeit mit einer Vorrichtung, die an ihrer Außenseite eine Permeationsmembran mit darunter liegenden Permeationskanälen aufweist,

25

dadurch gekennzeichnet, daß in einem Grundkörper (5) der Vorrichtung ein Trägermedium (1) über einen Trägermedium Eintritt (8;8') zu einem oder mehreren Segmenten (30;30') über jeweils separate Zuführungen geleitet wird, und innerhalb der Segmente (30;30') eine Zuführungsnut (2;2'), Verbindungs Kanäle (3;3') und eine Rückführungsnut (4;4') passiert, wobei die Verbindungs Kanäle (3;3') zueinander parallel und unter der Permeationsmembran angeordnet sind; und

30

daß die flüchtigen oder gelösten Komponenten enthaltende Trägermedium (1) aus der Rückführungsnut (4;4') über einen im Grundkörper (5) angeordneten Rückführkanal (10;10') einem temperaturstabilisierten Sensor für den quantitativen Konzentrationsnachweis zugeführt wird.

35

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Trägermedium (1) zu mehreren Segmenten (30;30') geleitet wird und die Trägermedi-

umzufuhr entsprechend dem Bedarf an Permeationsfläche durch Zuführung über den für jedes Segment separaten Zuführkanal (8; 8') erfolgt.

5

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das Trägermedium (1) zu mehreren Segmenten (30; 30') über den für jedes Segment separaten Zuführkanal (8; 8') zugeleitet und über den für jedes Segment separaten Rückführkanal (10; 10') abgeleitet wird und dabei die Meßwerte an einem oder mehreren Sensoren (7) oder an separaten Analysatoren außerhalb der Vorrichtung genommen werden.

10

12. Verfahren nach Anspruch 9, worin ein Teil des Trägermediums (1) über einen Bypass vom Zuführkanal (9) vor dem Kontakt des Trägermediums mit der Permeationsmembran abgezogen, über Temperierkanäle auf eine Temperatur temperiert wird, die der Temperatur des Trägermediums nach Kontakt mit der Permeationsmembran entspricht, und danach einem Mischraum zugeführt wird, in dem mit Nachweissubstanz angereichertes Trägermedium mit dem von Nachweissubstanz freien Trägermedium vermischt wird, und das Gemisch dann dem Sensor (7) zugeführt wird.

15

20

13. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Trägermedium (1) mehreren Segmenten zugeleitet wird, die sich unter verschiedenen Permeationsmembranen befinden, deren Stoffdurchgangsparemeter unterschiedlich sind.

25

30

35

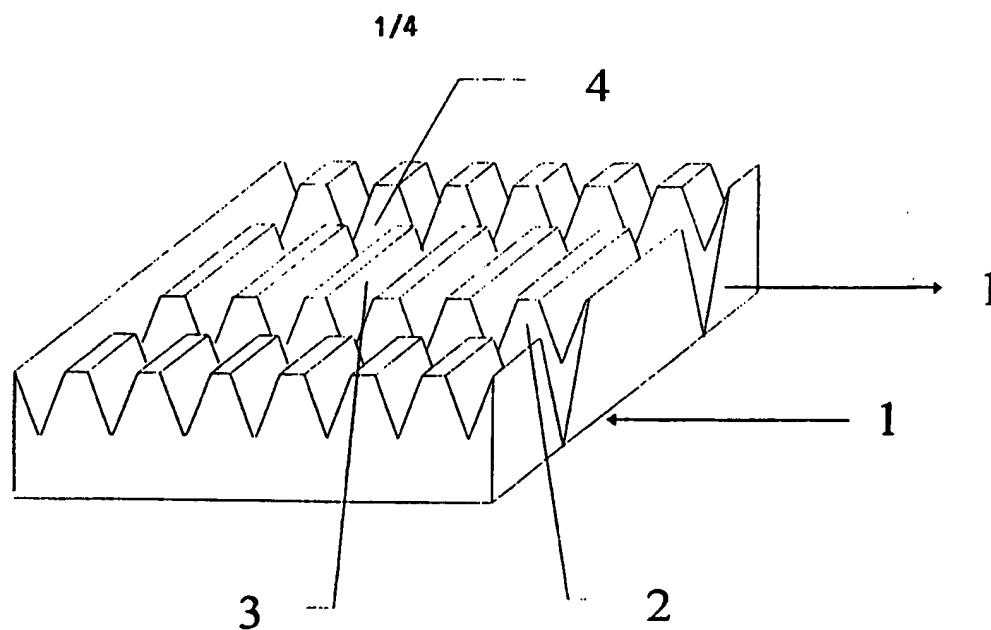


Fig. 1

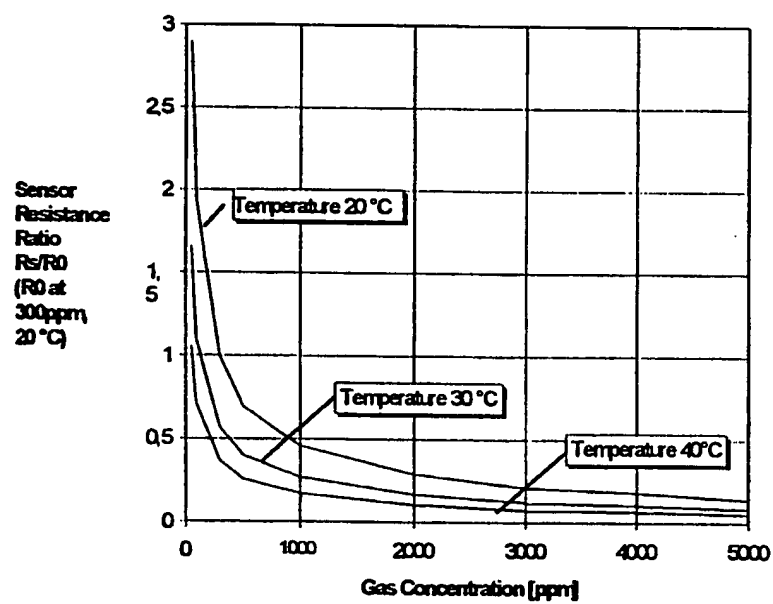


Fig. 2

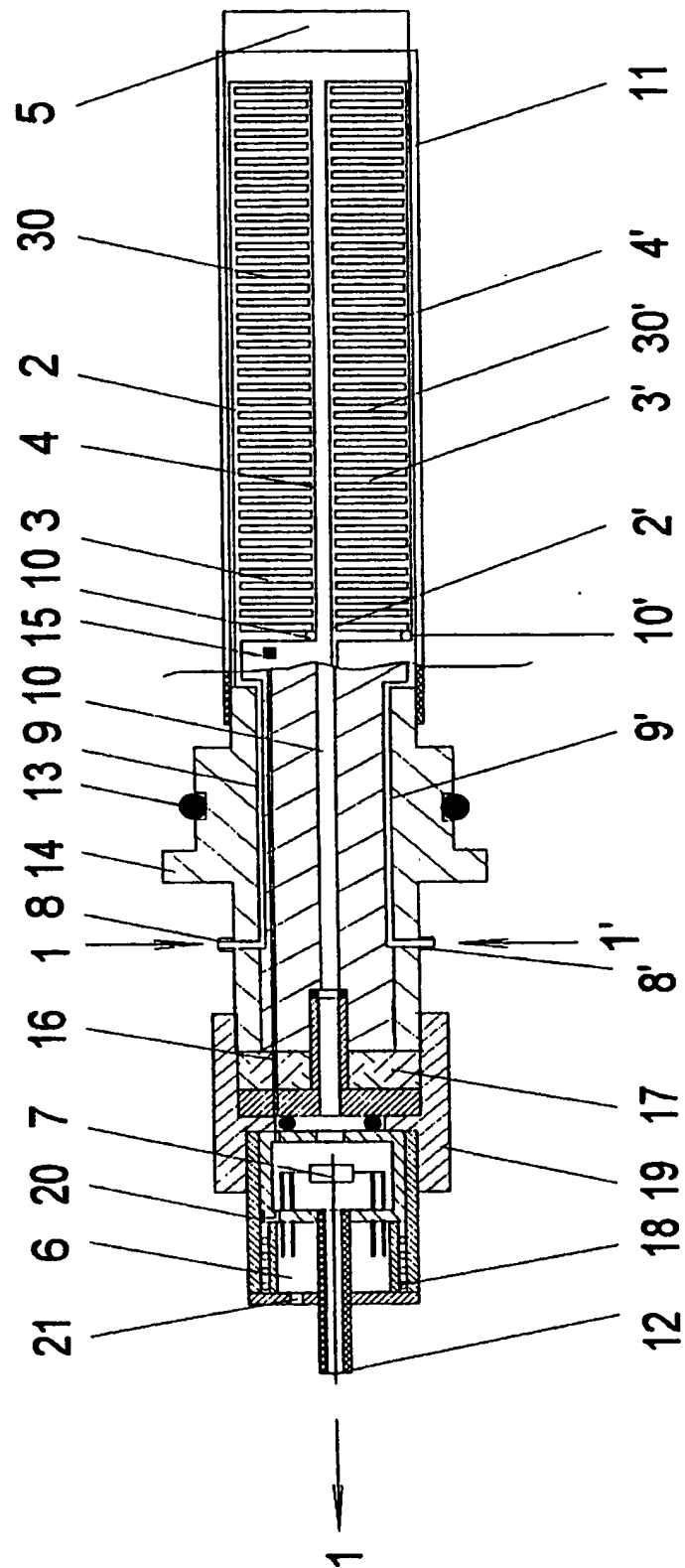


Fig. 3

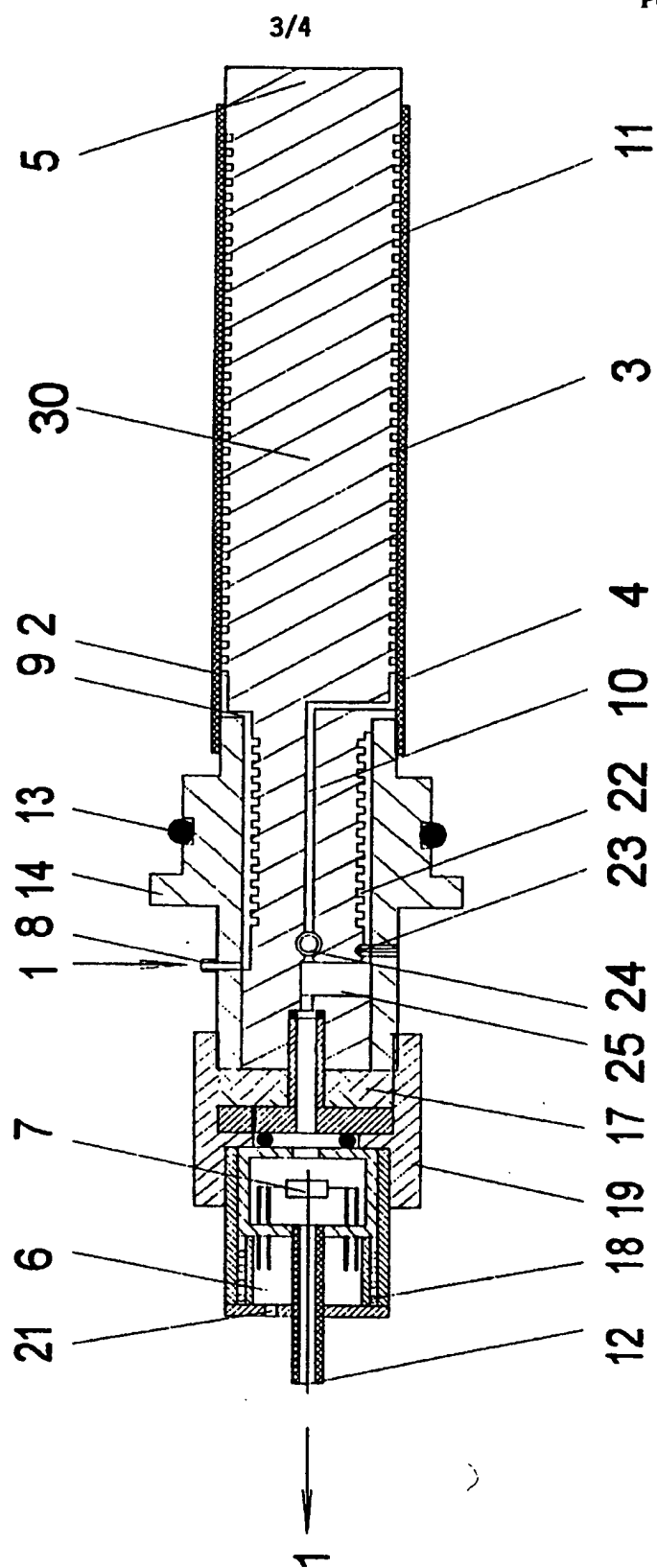


Fig. 4

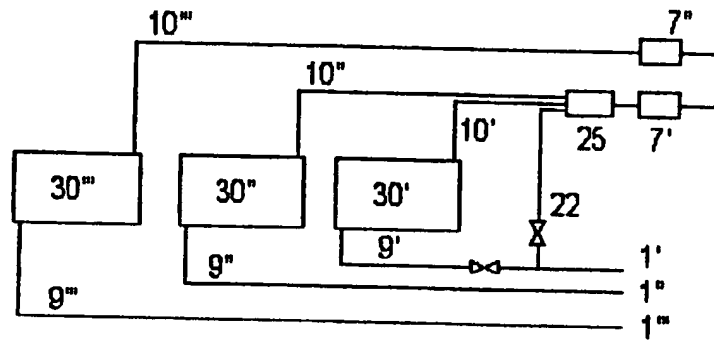


Fig. 5